

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ И  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИСТОВЫХ Ti6Al4V СТРУКТУР С  
ТОПОЛОГИЕЙ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ  
МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-  
ЛУЧЕВОГО ПЛАВЛЕНИЯ**

*А.А.ПАВЕЛЬЕВА, М.А.СУРМЕНЕВА, Д.ХРАПОВ, Р.А.СУРМЕНЕВ, А. КОПТЮГ, Т. МИШУРОВА,  
С. ЕВСЕВЛЕЕВ, Д. МАЙНТЕЛЬ, ДЖ. БРУНО*

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет  
Научно-исследовательский центр "Физическое материаловедение и  
композитные материалы"

E-mail: [aleksandra-paveleva@mail.ru](mailto:aleksandra-paveleva@mail.ru)

Костный имплантат должен иметь определенную пористость, способствующую его приживаемости в организме, обрастанию имплантата костными клетками организма и сосудистой системой и прочность фиксации. Выбор архитектуры пористой структуры позволяет удовлетворять комбинации механических и биологических требований [1]. Для создания металлических протезов в процессе производства необходимо выдерживать заданный размер пор сложной формы. Это возможно при применении аддитивных способов производства, одним из которых является метод электронно-лучевой плавки. За счёт послойного плавления металлического порошка в вакуумной камере с помощью специального программного обеспечения возможно производить микропористые структуры с глобальными морфологическими свойствами, строго контролируемые в процессе производства [2].

Стоит отметить, что для костных протезов необходимо высокое качество конечной поверхности, что не выполняется при данном методе производства в изготовлении сложных пористых структур [1]. Частицы порошка, которые были расплавлены не полностью, остаются в имплантатах припеченными к поверхности как внешней, так и внутри структуры, т.е. в порах. Удаление спеченного порошка становится возможным при проведении этапа постобработки. Важно отметить, что данный этап не должен ухудшать механические или физико-химические свойства образцов. А также, применение, в качестве постобработки, таких методов, как промывка, продувка инертным газом под давлением, пескоструйная обработка, является неэффективным из-за сложной структуры пористых имплантатов. Таким образом, важно подобрать метод постобработки, который бы позволил удалить спекшиеся частицы с внутренних поверхностей костных каркасов (далее образцов), а также сохранил или не ухудшил их механические и физико-химические свойства.

В данной работе для осуществления этапа постобработки используется метод химического травления с применением магнитной перемешивающей машины. Травление такого сплава, как Ti6Al4V, должно происходить в агрессивных кислотах для быстрого и эффективного удаления оксидных пленок титана и алюминия. Структуры типа «гирийд» с пористостью 42-52% были изготовлены из сплава Ti6Al4V на установке для послойного электронно-лучевого плавления (ЭЛП) ARCAM A2 EBM (Мельндаль, Швеция) в стандартном режиме «melt multibeam». Топографический анализ поверхностей осуществлялся с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 200 3D, FEI. Механические испытания на сжатие проводились на установке INSTRON 3369.

Для оценки влияния травления на изменения внутренней структуры было проведено сканирование образцов на компьютерном томографе Sauerwein Systemtechnik (сегодня RayScan Technologies GmbH). Размер вокселя составлял 15,3 мкм. Полученные файлы необработанных данных позже были проанализированы с помощью программы VGStudio MAX 3.3 от Volume Graphics.

Травлению были подвергнуты образцы кубической формы с ребром 15 мм с пористостью 42-52%. Химическое травление образцов проводилось в 50 мл. водного раствора кислот HF и HNO<sub>3</sub> в пропорциях 1%:10%, соответственно. Соотношение в

растворе обусловлены необходимостью снижения количества выделившегося водорода в результате химического взаимодействия между сплавом и плавиковой кислотой, что уменьшает вероятность образования гидроксида титана на поверхности, приводящее к охрупчиванию изделий [1].

Образцы были разделены на группы, которые имели различия в типах травления. Для каждого образца был подготовлен отдельный раствор, не смотря на ослабление активности раствора с течением времени, которое происходило за счет снижения активности кислот, обновления раствора не происходило, за исключением третьей группы. Для первой группы образцов было выполнено 8 погружений в раствор кислот, время одного погружения составляло 3 минуты, время травления составляло 24 минуты. После чего, когда больший объем кислоты уже прореагировал с поверхностью образца, а кислота стала менее активной, для достижения эффекта полировки поверхности, образцы данной группы были оставлены в растворе на 20 минут. Итоговое время травления для каждого образца из первой группы составило 44 минуты. Для второй группы образцов время одного погружения составляло 3 минуты, количество погружений было равно 14, а итоговое время, соответственно, 42 минуты. Суммарное время для третьей группы было равно 36 минут, что соответствует 12 погружениям, по 3 минуты. Важно указать, что для данной группы было дважды выполнено обновление раствора кислот для каждого из образцов. Первая смена раствора происходила после 4 погружений по 3 минуты, вторая – после последующих 4 погружений. Разделение общего времени травления на несколько отдельных частей было необходимо для понижения глубины действия кислот. Таким образом, действие кислот было более заметным на поверхности, где находился спеченный порошок, но менее заметным именно на стенках. После каждого этапа травления образцы были промыты в дистиллированной воде трижды. Итоговым этапом постобработки являлась просушка образцов в печи при температуре 80°C в течение 14 часов.

До и после постобработки, для оценки эффективности травления по удалению порошка, было рассчитано процентное изменение величин массы и пористости для каждого образца в каждой группе. Диапазон изменения масс составил 23-26%, пористости 42-52%, от начальных значений. Стоит отметить, что наибольшие изменения данных показателей, а также толщины стенок, наблюдались для образцов, в процессе травления которых раствор кислот был обновлен дважды.

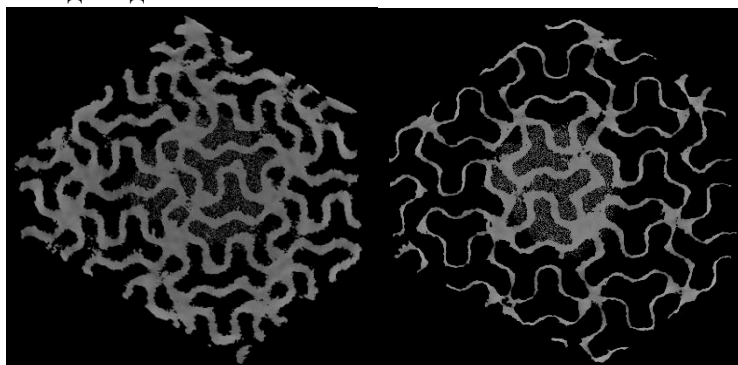


Рисунок 1 – Вид внутренней структуры образцов из Ti6Al4V с топологией трижды периодических поверхностей минимальной энергии, полученных методом электронно-лучевого сплавления: (а) до и (б) после травления в течение 36 минут, что соответствует 12 погружениям по 3 минуты, дважды выполнено обновление раствора кислот

Помимо удаления спекшихся с поверхностью образцов частиц порошка, химическое травление так же способствует уменьшению шероховатости за счет стравливания поверхностных слоев, что приводит к уменьшению толщины стенок структуры. При этом, в той области, где сохранился порошок, толщина стенок больше, чем по периферии образца. Данный эффект может быть связан с более слабым контактом раствора кислот со стенками

в объеме образца из-за сильного выделения водорода в результате химической реакции, который препятствует проникновению кислотного раствора в поры, заполняя их. Травление изменяет параметр общей пористости образца, что приводит к изменению механических показателей, например, уменьшению общего модуля Юнга структуры [2].

#### Список литературы

1. Wysocki B. et al. Post processing and biological evaluation of the titanium scaffolds for bone tissue engineering //Materials. – 2016. – Т. 9. – №. 3. – С. 197.
2. Persenot T. et al. Enhancing the tensile properties of EBM as-built thin parts: effect of HIP and chemical etching //Materials Characterization. – 2018. – Т. 143. – С. 82-93.

### **ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ СКЭФФОЛДОВ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ МИКРОКАПСУЛАМИ, ЗАГРУЖЕННЫМИ БСА-ФИТЦ, ДЛЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ИНКАПСУЛИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА**

*А. ПРЯДКО, Е.А. ЧУДИНОВА, М.А. СУРМЕНЕВА, Р.А. СУРМЕНЕВ*

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: [surmenevamarina@mail.ru](mailto:surmenevamarina@mail.ru)

Имплантаты на основе титановых сплавов, изготовленные с помощью аддитивных технологий, могут воспроизводить сложную микроструктуру костей, обладать требуемой пористостью с желаемыми размерами пор, формой и кривизной поверхности, что позволяет улучшить остеоинтеграцию и увеличить срок их службы. Для улучшения биосовместимости металлов на их поверхность могут быть нанесены биологически активные вещества. С целью достижения пролонгированного действия данных веществ и необходимых концентраций эти биологически активные молекулы необходимо вводить систематически, равномерно, однако, выделение физически адсорбированных молекул с поверхности происходит за короткое время после имплантации.

В данной работе предлагается получение полиэлектролитных микрокапсул для их использования в качестве носителей для доставки биологически активных соединений, которые могут вводиться в необходимых концентрациях для достижения необходимого терапевтического эффекта. Капсулы могут быть загружены различными препаратами или модельными веществами, в зависимости от цели их использования. В связи с этим данная работа направлена на функционализацию Ti6Al4V скэффолдов, посредством нанесения микрокапсул, загруженных бычьим сывороточным альбумином (БСА-ФИТЦ), используемым в качестве модели высокомолекулярного вещества, на поверхность скэффолда для обеспечения равномерного, долгосрочного высвобождения загруженного вещества при имплантации.

Используемые для проведения эксперимента Ti6Al4V скэффолды были получены методом электронно-лучевого плавления. Получение микрокапсул включает в себя два этапа: синтез кальций-карбонатных ядер посредством соединения солей CaCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и загрузкой БСА-ФИТЦ, далее формировались оболочки на ядрах методом послойной электростатической самосборки противоположно заряженных полиэлектролитов: полиаллиламин гидрохлорида (ПАГ) и полистиролсульфоната натрия (ПСС) [1]. Модифицирование поверхности скэффолдов осуществлялось посредством погружения образца в полиэлектролит и осаждением микрокапсул с БСА-ФИТЦ на скэффолды.

Морфология полученных капсул и образцов, исследованная с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), представлена на рисунке 1. Синтезированные микрокапсулы имеют, в основном, сферическую форму, их диаметр составляет 1,9±0,1 мкм.